



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑩ DE 36 44 208 C 2

⑤1 Int. Cl.⁸:
C 08 L 71/12
C 08 L 25/00
C 08 L 67/00
C 08 L 77/00
C 08 G 65/48

②1 Aktenzeichen: P 36 44 208.9-43
②2 Anmeldetag: 23. 12. 86
④3 Offenlegungstag: 2. 7. 87
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 19. 2. 98

DE 36 44 208 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität:

294 908/85 25.12.85 JP

⑦3 Patentinhaber:

Toyo Boseki K.K., Osaka, JP

⑦4 Vertreter:

Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

⑦2 Erfinder:

Hiramatsu, Toshio, Otsu, Shiga, JP; Kobayashi,
Shigeo, Otsu, Shiga, JP

⑤5 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:

EP 00 24 120 A1

⑤4 Thermoplastische Harzmasse

⑤7 Thermoplastische Harz-Zusammensetzung, umfassend 5 bis 99,5 Gew.-% eines thermoplastischen Harzes (A) mit wenigstens einer der aus Carboxyl-, Hydroxy- und Amino-Gruppen ausgewählten polaren Gruppen an seinem Ende und mit einem Schmelzpunkt von 150°C bis 300°C und 0,5 bis 95 Gew.-% eines eine Epoxy-Gruppe enthaltenden Polyphenylenether-Harzes (B), das durch Co- oder Pfropfpolymerisieren eines eine Epoxy-Gruppe enthaltenden, copolymerisierbaren ungesättigten Monomers und eines PPE-Harzes mit einer Menge des Monomeren von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Harzes (B), erhältlich ist.

DE 36 44 208 C 2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neue thermoplastische Harzmasse, insbesondere eine thermoplastische Harz-Zusammensetzung aus einem thermoplastischen Harz mit wenigstens einer der aus Carboxyl-, Hydroxy- und Amino-Gruppen ausgewählten polaren Gruppen an seinem Ende und mit einem Schmelzpunkt von 150°C bis 300°C (A) und einem eine Epoxy-Gruppe enthaltendem Polyphenylenether-Harz (B) die eine verbesserte Verträglichkeit beider Harze aufweist, ohne daß die beiden Harze eigenen ausgezeichneten Eigenschaften dadurch gemindert werden, ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, Wärmebeständigkeit, Formbarkeitseigenschaften, Schlagzähigkeit, chemische Beständigkeit und dergleichen besitzt und für die Herstellung verschiedenartiger Formerzeugnisse (z. B. Folien, Fasererzeugnisse, röhren- und schlauchförmige Produkte, verschiedenartige Gefäße etc.), Beschichtungsmittel, Klebstoffe, Dichtungsmittel, Modifikatoren für andere Harze und dergleichen wertvoll ist.

Bisher sind verschiedene Verfahren zum Vermischen verschiedener Arten thermoplastischer Harze versucht worden, um die Nachteile zu beheben, die jedes der unterschiedlichen thermoplastischen Harze aufweist. Die verschiedenen Arten der thermoplastischen Polymeren besitzen gewöhnlich schlechte Verträglichkeit, und infolgedessen können sie, wenn sie miteinander vermischt werden, nicht gleichmäßig vermischt werden und bilden eine sogenannte "Meer-Insel"-Struktur (das heißt, eines der Harze liegt in (diskontinuierlichen) Anteilen wie Inseln in einer kontinuierlichen Phase des anderen Harzes vor). Die Zusammensetzung mit einer solchen "Meer-Insel"-Struktur ist schwach in ihrer Wechselwirkung an den Domänen, und aus diesem Grunde ist sie sehr spröde und besitzt niedrigere mechanische Festigkeit und niedrigere Schlagzähigkeit.

Wenn andererseits Polymere mit guter Kompatibilität miteinander vermischt werden, ist keine Verbesserung der Eigenschaften zu erwarten, da beide ähnliche Eigenschaften besitzen.

Man hat bis jetzt versucht, Polymere zu modifizieren und dadurch verschiedene Polymere mit schlechter Verträglichkeit gleichmäßig zu dispergieren. Beispielsweise wird ein Gemisch aus einem Olefin-Kautschuk und einem Nylon mit verbesserter Schlagzähigkeit vorgeschlagen, das durch Feindispersieren eines modifizierten Olefin-Kautschuks in einer Nylon-Matrix (JP-OS 143061/1976) erhalten wird. Dennoch ist das Gemisch in anderen Eigenschaften als der Schlagzähigkeit unterlegen.

Polyphenylenether-Harze haben wohlausgewogene hervorragende Eigenschaften, etwa mechanische Eigenschaften, elektrische Eigenschaften, Wärmebeständigkeit und Maßhaltigkeit, und werden aus diesem Grunde für verschiedene Zwecke als Konstruktionswerkstoffe verwendet. Diese Harze werden jedoch wegen ihrer hohen Schmelzviskosität kaum im Spritzguß eingesetzt, und weiterhin haben diese Harze eine schlechte Schlagzähigkeit und eine schlechte chemische Beständigkeit.

Andererseits werden thermoplastische Polyester-Harze (z. B. Polyethylterephthalat, Polybutylterephthalat etc.) und Polyamid-Harze (z. B. Nylon 6, Nylon 66 etc.) als technische Kunststoffe mit ausgezeichnetem chemischer Beständigkeit eingesetzt. Während die erstgenannten thermoplastischen Harze einen hohen Schmelzpunkt und eine ausgezeichnete mechanische Festigkeit haben, haben sie nur eine sehr niedrige Formbeständigkeit in der Wärme und werden aufgrund dessen gewöhnlich als glasfaserverstärktes Material verwendet. Wenn jedoch die mit Glasfasern verstärkten thermoplastischen Polyester-Harze geformt werden, zeigen die Formerzeugnisse eine schlechte Oberflächen-Charakteristik und haben weitere Fehler wie etwa eine sehr hohe Anisotropie der Festigkeit aufgrund einer Orientierung der Glasfasern während des Ausformungsvorgangs und eine Verzerrung durch konkave bzw. konvexe Verformung aufgrund einer hohen Anisotropie der Schwindung.

Zur Eliminierung der oben genannten Fehler der Polyphenylenether-Harze und der thermoplastischen Polyester-Harze hat man versucht, die beiden Harze in der Schmelze miteinander zu vermischen (vgl. die JP-Patentveröffentlichung 21664/1976). Die resultierende Zusammensetzung zeigt jedoch typische Inkompatibilitäts-Eigenschaften, da die sich aus ihren Molekülstrukturen ableitenden Eigenschaften (z. B. der SP-Wert) stark voneinander verschieden sind. So sind die mechanischen Eigenschaften schlechter als diejenigen, die aufgrund der beiden Harze zu erwarten sind, und ein aus der Zusammensetzung hergestelltes Formerzeugnis zeigt schlechteres Aussehen als die aus jedem der Harze hergestellten Produkte.

Andererseits hat man zur Verbesserung der Schmelzfließfähigkeit von Polyphenylenether-Harzen versucht, diese mit einem Polyamid-Harz zu mischen (vgl. die vorgeschlagene JP-Patentveröffentlichung 997/1970). Die Verträglichkeit der Polyphenylenether-Harze mit den Polyamid-Harzen ist jedoch äußerst gering, und infolgedessen werden die mechanischen Eigenschaften der resultierenden Harzmassen in ausgeprägter Weise gemindert, und irgendeine andere Eigenschaft außer der Schmelzfließfähigkeit wird nicht verbessert.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben eingehende Untersuchungen über das Vermischen verschiedener thermoplastischer Harze mit unterschiedlichen Eigenschaften und schlechter Verträglichkeit angestellt, um eine thermoplastische Harzmasse zu erhalten, die gegenüber den diesen Harzen eigenen Unzulänglichkeiten verbessert ist, ohne daß die hervorragenden Eigenschaften dieser Harze geschmälert werden, und haben dabei gefunden, daß eine solche angestrebte Verbesserung dadurch erreicht wird, daß ein spezielles thermoplastisches Harz mit einer spezifischen polaren Gruppe und ein eine Epoxy-Gruppe enthaltendes spezielles Polyphenylenether-Harz miteinander vermischt werden.

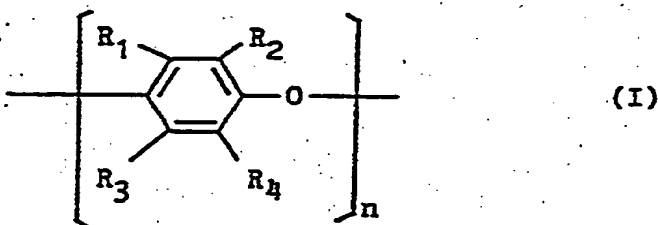
Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, eine neue, unterschiedliche Arten von Harzen enthaltende, thermoplastische Harzmasse verfügbar zu machen, die in bezug auf die Kompatibilität zwischen den Harzen verbessert ist und ausgezeichnete Eigenschaften wie ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, Wärmebeständigkeit, Verarbeitbarkeit, Schlagzähigkeit, chemische Beständigkeit etc. besitzt. Ein anderes Ziel der Erfindung ist es, eine thermoplastische Harzmasse verfügbar zu machen, in der ein spezielles thermoplastisches Harz mit einer spezifischen polaren Gruppe und ein spezielles Polyphenylenether-Harz mit guter Verträglichkeit miteinander vermischt werden, ohne daß die ausgezeichneten Eigenschaften beider Harze beeinträchtigt werden. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, eine thermoplastische Harzmasse verfügbar zu machen, die sich für die Herstellung

verschiedener Formerzeugnisse, Beschichtungsmittel, Klebstoffe, Dichtungsmittel, Modifizierungsmittel für andere Harze und dergleichen eignet. Diese und andere Ziele und Vorteile der Erfindung werden Fachleuten auf diesem Gebiet aus der folgenden Beschreibung deutlich.

Die vorliegende Erfindung macht eine thermoplastische Harz-Zusammensetzung aus 5 bis 99,5 Gew.-% eines thermoplastischen Harzes mit wenigstens einer der aus Carboxyl-, Hydroxy- und Amino-Gruppen ausgewählten polaren Gruppen an seinem Ende und mit einem Schmelzpunkt von 150°C bis 300°C (A) und 0,5 bis 95 Gew.-% eines eine Epoxy-Gruppe enthaltenden Polyphenylenether-Harzes (B) verfügbar.

Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte thermoplastische Harz (A) ist ein thermoplastisches Harz mit wenigstens einer der aus Carboxyl-, Hydroxy- und Amino-Gruppen ausgewählten polaren Gruppen an seinem Ende und mit einem Schmelzpunkt von 150°C bis 300°C und umfaßt beispielsweise Polyester (z. B. Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polycyclohexandimethylenterephthalat, Polyethoxybenzoat, Polyethylennaphthalat etc.); Polyester-Copolymere bestehend aus den vorgenannten Polyester-Komponenten mit anderen Säure-Komponenten (z. B. Isophthalsäure, p-Hydroxybenzoesäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Diphenylmethandicarbonsäure, Dimer-Säuren etc.) und/oder Glycol-Komponenten (z. B. Hexamethylenglycol, Diethylenglycol, Neopentylglycol, Bisphenol A, Alkylenoxid-Addukten des Neopentylglycols etc.); Polyester im weiteren Sinne wie aromatische Polyester-Polyether-Block-Copolymere, aromatische Polyester-Polylacton-Block-Copolymere, Polyarylate etc. und Polyamide (z. B. Nylon 6, Nylon 6.6, Nylon 6.9, Nylon 6.10, Nylon 6.12, Nylon 6/6.6, Polyxylylenadipinsäureamid, Polyhexamethylenterephthalamid, Polyphenylenphthalamid, Polyxylylenadipinsäureamid/hexamethylenadipinsäureamid, Polyesteramid-Elastomere, Polyetheramid-Elastomere, Polyetheresteramid-Elastomere, Dimer-Säure-copolymerisierte Polyamide etc.). Diese Harze können für sich allein oder in Form eines Gemischs aus zwei oder mehr dieser Harze oder eines Copolymers eingesetzt werden. Die Harze mit einem Schmelzpunkt von nicht weniger als 200°C (z. B. 200°C bis 300°C) sind besonders bevorzugt im Hinblick auf hervorragende Wärmebeständigkeit. Im allgemeinen wird bevorzugt, daß die vorgenannten Polyester-Harze eine Grenzviskosität von nicht weniger als 0,4, und weiter bevorzugt von nicht weniger als 0,5 (z. B. 0,5 bis 5,0), gemessen in einem Lösungsmittel aus Phenol/Tetrachlorethan (6/4, bezogen auf das Gewicht) bei 30°C, haben. Darüber hinaus wird bevorzugt, daß die oben genannten Polyamid-Harze eine relative Viskosität von nicht weniger als 1,8, und weiter bevorzugt von nicht weniger als 2,0 (z. B. 2,0 bis 5,0), gemessen in 98-proz. Schwefelsäure nach einer in JIS K6810-1970 festgelegten Methode, haben.

Das in der vorliegenden Erfindung eingesetzte, eine Epoxy-Gruppe enthaltende Polyphenylenether-Harz (B) wird erhalten durch Copolymerisieren oder Pfropfpolymerisieren eines eine Epoxy-Gruppe enthaltenden, copolymerisierbaren ungesättigten Monomers und eines Polyphenylenether-Harzes mit einer Repetiereinheit der nachstehenden Formel (I)



in der R_1 , R_2 , R_3 und R_4 gleich oder verschieden sind und jeweils Wasserstoff, ein Halogen, ein Kohlenwasserstoff-Rest mit 1 bis 11 Kohlenstoff-Atomen (z. B. ein Alkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoff-Atomen, ein Alkenyl mit 2 bis 5 Kohlenstoff-Atomen, Phenyl, ein Phenylalkyl mit 1 bis 5 Kohlenstoff-Atomen in der Alkyl-Struktureinheit etc.), ein substituierter Kohlenwasserstoff-Rest (z. B. die gleichen Kohlenwasserstoff-Gruppen, wie sie oben erwähnt sind, die durch ein Halogen, eine Alkyl-Gruppe mit 1 bis 5 Kohlenstoff-Atomen, Cyano etc. substituiert sind), Cyano, ein Alkoxy mit 1 bis 5 Kohlenstoff-Atomen, eine Phenoxy- oder Nitro-Gruppe sind und n den Polymerisationsgrad bezeichnet.

Geeignete Beispiele für R_1 , R_2 , R_3 und R_4 sind Wasserstoff, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, Propyl, Allyl, Phenyl, Benzyl, Methylbenzyl, Chloromethyl, Bromomethyl, Cyanoethyl, Cyano, Methoxy, Ethoxy, Phenoxy, Nitro etc.

Zu den Polyphenylenether-Harzen zählen beispielsweise Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether, Poly-2,6-diethyl-1,4-phenylenether, Poly-2,6-dipropyl-1,4-phenylenether, Poly-2,6-dimethoxy-1,4-phenylenether, Poly-2,6-dichloromethyl-1,4-phenylenether, Poly-2,6-dibromomethyl-1,4-phenylenether, Poly-2,6-diphenyl-1,4-phenylenether, Poly-2,6-ditolyl-1,4-phenylenether, Poly-2,6-dichloro-1,4-phenylenether, Poly-2,5-dimethyl-1,4-phenylenether, Poly-2,6-dibenzyl-1,4-phenylenether etc.

Bevorzugte Polyphenylenether-Harze sind diejenigen der vorstehenden Formel (I), in der R_2 und R_4 Alkyl-Gruppen, insbesondere C_1 - bis C_4 -Alkyl-Gruppen, sind und n vorzugsweise nicht kleiner als 50 ist und gewöhnlich 50 bis 200 beträgt.

Zu den copolymerisierbaren, ungesättigten, eine Epoxy-Gruppe enthaltenden Monomeren zählen beispielsweise Glycidylmethacrylat, Glycidylacrylat, Vinylglycidylether, Allylglycidylether, in Glycidylether eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats, ein Glycidylether eines Polyalkylenglycol(meth)acrylats, Glycidylitaconat etc. Das copolymerisierbare, ungesättigte, eine Epoxy-Gruppe enthaltende Monomer wird in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Harzes (B), eingesetzt.

Das eine Epoxy-Gruppe enthaltende Polyphenylenether-Harz (B) kann mit Hilfe verschiedener bekannter

Verfahren hergestellt werden, jedoch ist es vorzuziehen, die Reaktion in Gegenwart eines Radikale erzeugenden Mittels durchzuführen, um die Copolymerisation wirksam herbeizuführen. Beispielsweise kann das Harz nach den folgenden Verfahren hergestellt werden:

(1) Ein Verfahren, das die Zugabe eines Radikale erzeugenden Mittels und eines copolymerisierbaren, ungesättigten, eine Epoxy-Gruppe enthaltenden Monomers zu einer Lösung eines Polyphenylenether-Harzes und das anschließende Rühren bei einer Temperatur von 40° C bis 200° C während einiger zehn Minuten bis zu mehreren Stunden umfaßt.

(2) Ein Verfahren, das das Schmelzen und Vermischen jeder der oben bezeichneten Komponenten in einem System, das im wesentlichen frei von einem Lösungsmittel ist, bei einer Temperatur von 150° C bis 350° C während einer Zeitspanne von 20 s bis 30 min, vorzugsweise 40 s bis 5 min, umfaßt.

Die vorliegende thermoplastische Harzmasse kann weiter ein Polyphenylenether-Harz, das keine Epoxy-Gruppe enthält, (C) und/oder ein Styrol-Harz (D) enthalten. Das keine Epoxy-Gruppe enthaltende Polyphenylenether-Harz (C) besteht aus Repetiereinheiten der oben bezeichneten Formel (I) und umfaßt die gleichen Harze, wie sie oben angegeben sind. Zu den Styrol-Harzen (D) zählen beispielsweise Homopolymere wie Polystyrol, Polychlorostyrol oder Poly- α -methylstyrol und thermoplastische Polystyrol-Elastomere wie ein Styrol-Butadien-Copolymer, ein Styrol-Acrylnitril-Acrylat-Copolymer, ein mit Styrol-Butadien-Kautschuk modifiziertes Polystyrol, ein mit EPDM-Kautschuk modifiziertes Polystyrol, ein mit Acryl-Kautschuk modifiziertes Styrol-Acrylnitril-Copolymer oder ein hydriertes Styrol-Butadien-Block-Copolymer.

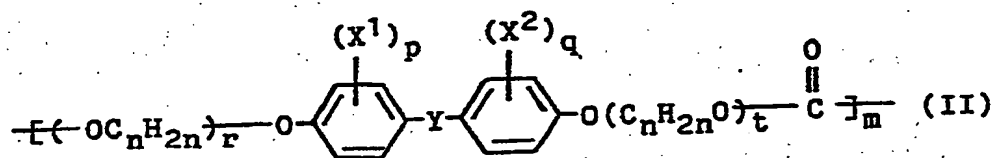
Bei der Herstellung der vorliegenden Zusammensetzung wird vorzugsweise ein Katalysator eingesetzt, um die Reaktion der Komponente (A) mit einer Epoxy-Gruppe der Komponente (B) zu beschleunigen oder die Affinität des Harzes (B) zu der Komponente (A) durch Ringöffnung der Epoxy-Gruppe zu verbessern. Obwohl die Reaktion der Komponente (A) mit einer Epoxy-Gruppe der Komponente (B) auch in Abwesenheit jeglichen Katalysators abläuft, wird die Reaktion bemerkenswert beschleunigt, sobald ein Katalysator eingesetzt wird. Zu den Katalysatoren zählen Amine, Phosphor-Verbindungen und Salze von Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren mit 10 oder mehr Kohlenstoff-Atomen mit Metallen der Gruppen IA oder IIA im Periodensystem. Verbindungen des dreiwertigen Phosphors wie Tributylphosphin oder Triphenylphosphin und Metallsalze der Stearinsäure wie Calciumstearat oder Natriumstearat werden besonders bevorzugt. Diese Katalysatoren können für sich allein oder in Kombination aus zweien oder mehreren derselben eingesetzt werden. Der Katalysator kann auf einmal oder portionsweise zugegeben werden. Die Menge des eingesetzten Katalysators wird nicht speziell festgelegt, jedoch wird er gewöhnlich in einer Menge von nicht mehr als 3 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,03 bis 2 Gew.-Teilen, auf 100 Gew.-Teile der Komponente (A) eingesetzt.

Obwohl das Mischungsverhältnis der oben erwähnten Komponenten (A), (B), (C) und (D) je nach den gewünschten Eigenschaften und Nutzenwendungen der Produkte, den Kosten und dergleichen variieren kann, enthält die Zusammensetzung gewöhnlich 5 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 99 Gew.-%, der Komponente (A), 0,5 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 80 Gew.-%, der Komponente (B), 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 80 Gew.-%, der Komponente (C) und 0 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 75 Gew.-%, der Komponente (D), bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

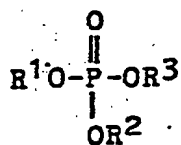
Wenn die verwendete Komponente (A) in einer kleineren Menge als dem oben angegebenen Grenzwert eingesetzt wird, zeigt das Produkt schlechtere Eigenschaften wie etwa eine geringere chemische Beständigkeit.

Wenn im übrigen die Komponente (B) in einer kleineren Menge als dem oben angegebenen Grenzwert eingesetzt wird, wird die Verträglichkeit der Komponente (A) mit der Komponente (C) und/oder (D) verringert, und die physikalischen Eigenschaften werden in ungünstiger Weise verschlechtert. Die Komponente(n) (C) und/oder (D) werden eingesetzt, um Einsinkstellen und konvexe bzw. konkave Verformungen im Formerzeugnis infolge Schwindung zu verhindern und die Oberflächencharakteristiken des Formerzeugnisses weiter zu verbessern.

Darüber hinaus können zur Verbesserung der Flammwidrigkeit der vorliegenden Zusammensetzung aromatische Polycarbonate der Formel (II) und Phosphor-Verbindungen der Formeln (III), (IV) und (V) der Zusammensetzung zugesetzt werden.

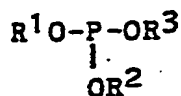


In Formel (II) bezeichnen x^1 und x^2 jeweils ein Brom- oder Chlor-Atom, p und q sind jeweils eine ganze Zahl von 1 bis 4, n ist eine ganze Zahl von 2 bis 4, m ist eine ganze Zahl von 2 bis 50, r und t sind jeweils 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 20, jedoch nicht beide gleichzeitig 0, und Y ist ein Alkylen mit 1 bis 5 Kohlenstoff-Atomen, ein halogeniertes Alkylen mit 1 bis 5 Kohlenstoff-Atomen, ein Alkylen mit 2 bis 5 Kohlenstoff-Atomen, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ oder eine Einfachbindung (d. h. zwei Benzol-Ringe sind direkt miteinander verbunden).



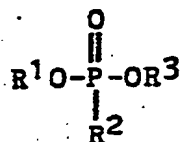
(III)

5



(IV)

10



(V)

15

In den Formeln (III), (IV) und (V) sind R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden und jeweils ein Alkyl mit 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, ein Halogenoalkyl mit 1 bis 15 Kohlenstoff-Atomen, ein Aryl (z. B. Phenyl, Cresyl etc.), ein Halogenoaryl (z. B. Chlorophenyl, Bromophenyl etc.) oder ein Aralkyl (z. B. Benzyl, Phenethyl etc.).

Zu den Verbindungen der Formel (III) zählen Trimethylphosphat, Triethylphosphat, Triphenylphosphat, Tricresylphosphat, Cresyldiphenylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Tributylphosphat, Tris(3-chloroethyl)phosphat, Tris(dichloropropyl)phosphat, Tris(2,3-dibromopropyl)phosphat, Tris(bromochloropropyl)phosphat, Tris(2-bromoethyl)phosphat, Trioctylphosphat, Tributyoxyethylphosphat und dergleichen.

Zu den Verbindungen der Formel (IV) zählen Trimethylphosphit, Triethylphosphit, Tris(2-chloroethyl)phosphit, Triphenylphosphit und dergleichen.

Zu den Verbindungen der Formel (V) zählen Dimethylphenylphosphonat, Diethylphenylphosphonat, Dibutylphenylphosphonat, Dimethylbenzylphosphonat, Diethylbenzylphosphonat, Bis(hydroxyethyl)benzylphosphonat, Bis(2-bromoethyl)-2-bromoethylphosphonat und dergleichen.

Die Verbindungen der obigen Formeln (III), (IV) und (V) können für sich allein oder in Kombinationen aus zwei oder mehr solcher Verbindungen eingesetzt werden.

Weiterhin kann die vorliegende Zusammensetzung als flammenhemmende Mittel Brom-Verbindungen wie ein Polydibromophenylenoxid, ein bromiertes Polystyrol, ein bromiertes vernetztes Polystyrol, Decabromodiphenylether, Bis(tribromophenyl)fumaramid und ein bromiertes Epoxy-Oligomer neben den aromatischen Polycarbonaten und Phosphor-Verbindungen der Formeln (II) bis (V) enthalten.

Je nach Verwendungszweck kann die vorliegende Zusammensetzung weiterhin ein keimbildendes Mittel für die Komponente (A) (z. B. Talkum, Glimmer, Titanoxid, Ruß etc.) und/oder einen Kristallisationsbeschleuniger für die Komponente (A) enthalten (wenn z. B. die Komponente (A) Polyethylenterephthalat ist, ist ein solcher eine Polyoxyalkylen-Verbindung, ein Polyol-Derivat, ein höherer Fett-Ester, ein Metall-Salz einer höheren Fettsäure, ein Polycarbonsäureester, ein Salz eines hochmolekularen aliphatischen Polycarbonsäureesters, ein Polyolester oder dergleichen, wobei die betreffende Substanz jeweils mit Polyethylenterephthalat kompatibel ist). Das keimbildende Mittel wird gewöhnlich in einer Menge von nicht mehr als 50 Gew.-% eingesetzt, und der Kristallisationsbeschleuniger wird gewöhnlich in einer Menge von nicht mehr als 10 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf das Gesamt-Gewicht der Zusammensetzung.

Darüber hinaus kann die vorliegende Zusammensetzung andere übliche Additive enthalten, etwa Stabilisatoren (z. B. Antioxidantien, Ultraviolett-Absorptionsmittel oder hydrolysebeständige Reglersubstanzen), Weichmacher, Gleitmittel, flammwidrige Hilfsstoffe, antistatische Mittel, farbgebende Mittel, Gleitregler (z. B. feste oder flüssige Schmierstoffe), polyfunktionelle Vernetzungsmittel, Schlagfestmacher (z. B. ein kautschukähnliches Material mit einem Tg-Wert von nicht über 0°C, vorzugsweise nicht über -20°C, und besonders bevorzugt ein eine reaktionsfähige Gruppe enthaltender Kautschuk), andere anorganische Füllstoffe, faserige Verstärkungsmaterialien (z. B. Glasfasern, Kohlenstofffasern, Graphitfasern, Siliciumcarbidfasern, Siliciumnitridfasern, Bornitridfasern, Kaliumtitanat-Whiskers, wärmebeständige organische Fasern etc.) und leitfähige Mittel (z. B. metallische Fasern, Polyacetylen-Fasern, metallische Pulver, Eisenphosphate, Ruß, leitfähige organische Polymere etc.). Wenn ein anorganischer Füllstoff und/oder eine anorganische Faser verwendet wird, kann damit zusammen ein Silan-Haftmittel, ein Titan-Haftmittel oder ein Zirkoniumaluminat-Haftmittel verwendet werden.

Weiterhin kann die vorliegende Zusammensetzung auch irgendwelche anderen Harze enthalten, sofern diese auf die vorliegende Zusammensetzung keine unerwünschte Wirkung ausüben.

Das Verfahren zur Herstellung der vorliegenden Zusammensetzung ist nicht speziell festgelegt, sondern umfaßt beliebige herkömmliche Methoden. Beispielsweise kann die Zusammensetzung dadurch hergestellt werden, daß die Ausgangsstoffe mittels eines Extruders, eines Walzenmischers oder eines Banbury-Mischers mechanisch geknetet werden. Sie kann auch unter Anwendung eines mehrstufigen Knetverfahrens hergestellt werden, d. h. indem zuerst die Komponenten (A) und (B) verknetet werden und das Gemisch mit den anderen Komponenten geknetet wird.

Die vorliegende Zusammensetzung kann weit verbreitet eingesetzt werden zur Herstellung verschiedenartiger Formerzeugnisse, etwa geformter Teile, flächiger Erzeugnisse (z. B. Fäden, Platten etc.), Fasern, röhren- und schlauchförmiger Produkte, Behälter und dergleichen und auch als Klebstoff, Dichtungsmittel, modifizierendes

Mittel für andere Harze und dergleichen verwendet werden. Die so gebildeten Folien oder Fasern können weiteren Arbeitsgängen des Streckformens oder Formens unterworfen werden.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Komponente (A) in Anwesenheit der Komponente (B) modifiziert, und die Kompatibilität der Komponente (A) mit der Komponente (C) und/oder (D) wird verbessert, und infolgedessen wird ein einheitliches Gemisch erhalten, das ein Formerzeugnis mit ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften zu liefern vermag. Die vorliegende Zusammensetzung hat auch solche kennzeichnende Merkmale, daß sie ein geformtes Produkt mit ausgezeichneten Oberflächen-Charakteristiken zu ergeben vermag, das frei von Einsinkstellen und konvexen bzw. konkaven Verformungen oder dergleichen ist, da die Schwindung der Komponente (A) erniedrigt wird, und daß die chemische Beständigkeit der Komponente (C) und/oder der Komponente (D) verbessert wird.

Die vorliegende Erfindung wird durch das folgende Herstellungsverfahren, die Beispiele und Bezugsbeispiele erläutert, ist jedoch nicht hierauf beschränkt. In dem Herstellungsverfahren und den Beispielen und Bezugsbeispielen bedeuten "Teile" "Gew.-Teile" und "% "Gewichts-%", sofern nichts anderes angegeben ist.

Die Eigenschaften der Produkte bei dem Herstellungsverfahren und den Beispielen und Bezugsbeispielen wurden mit Hilfe der nachstehenden Methoden gemessen:

(i) Epoxy-Gehalt des Produkts bei dem Herstellungsverfahren — Salzsäure-Dimethylformamid-Methode:

Eine benötigte Probemenge entsprechend den Angaben in Tabelle 1 wurde genau eingewogen und in einem mit einem Stopfen versehenen 200 ml-Kolben vorgelegt. Dimethylformamid (25 ml) wurde hinzugegeben, und die Mischung wurde bei einer Temperatur nicht über 40°C gut gerührt. Zu der Mischung wurde Salzsäure-Dimethylformamid (25 ml) bei Raumtemperatur hinzugefügt, und die Mischung wurde gut geschüttelt. Danach wurde die Reaktionsmischung genau 60 min bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach Zusatz einiger Tropfen Bromphenolblau-Indikator zu der Mischung wurde die überschüssige Säuremenge mit einer 0,1 n NaOH-Methanol-Standardlösung titriert. Endpunkt war der Punkt des Farbumschlags nach grün. Diese Messung und ihr Blindwert wurden jeweils zweimal durchgeführt.

Die Acidität oder Alkalität der Probe wurde nach folgender Methode bestimmt: Eine Probe wurde in annähernd der gleichen Menge wie für die vorstehende Titration entnommen, und dazu wurde Dimethylformamid (25 ml) hinzugefügt, das vorher unter Verwendung von Bromphenolblau als Indikator neutralisiert worden war. Dann wurde die Lösung mit einer 0,1 n NaOH-Methanol-Standardlösung (im Falle von Acidität) oder mit 0,1 n HCl-Methanol-Standardlösung (im Falle von Alkalität) titriert.

Die Acidität oder Alkalität und der Epoxy-Gehalt der Probe wurden mit Hilfe der folgenden Gleichungen berechnet:

$$C = \frac{Y \times Z \times 5,61}{W}$$

$$E = \frac{0,16 \times F \times (B - A)}{S} - C \times \frac{1,60}{56,1}$$

In den vorstehenden Gleichungen bezeichnen

C die Acidität oder Alkalität (die im Fall der Acidität durch eine positive Zahl und im Fall der Alkalität durch eine negative Zahl bezeichnet wird),

Y die Menge (cm³) des Titrationmittels bei dem Test auf Acidität oder Alkalität,

Z den titrimetrischen Faktor der 0,1 n NaOH-Methanol-Standardlösung bei dem Test auf Acidität oder Alkalität,

W die Menge (g) der Probe bei dem Test auf Acidität oder Alkalität,

E den Epoxy-Gehalt (Gew.-%),

F den Titer-Koeffizienten (titrimetrischen Faktor) der 0,1 n NaOH-Methanol-Standardlösung,

A die Menge (cm³) des Titrationmittels bei diesem Test,

B die Menge (cm³) des Titrationmittels bei dem Blindwert-Test, und

S die Menge (g) der Probe.

Tabelle 1

Epoxy-Gehalt (%)	Probemenge (g)
0,5	etwa 3,2
1,0	etwa 1,6
2,0	etwa 0,8
5,0	etwa 0,32
10,0	etwa 0,16

(ii) Formbeständigkeit in der Wärme:

Sie wurde nach der in ASTM D-648 festgelegten Methode gemessen, d. h. durch Anlegen einer Biegespannung

von 1,82 N/mm² (18,6 kg/cm²) an einen Probekörper (von 126 mm Länge, 12,6 mm Breite und 6,3 mm Dicke), Erwärmen der Probe mit einer Temperatursteigerung von 2°C/min und Messung der Temperatur zu dem Zeitpunkt, bei dem die Durchbiegung der Probe 0,254 mm erreichte.

(iii) Biegefestigkeit:

Sie wurde nach ASTM D-790 gemessen.

(iv) Oberflächencharakteristiken:

Sie wurden bewertet aufgrund der Beobachtung von Einsinkstellen, Oberflächenglanz etc. eines geformten Produktes.

Herstellungsverfahren

Herstellung des eine Epoxy-Gruppe enthaltenden Polyphenylenether-Harzes (B):

Pulverförmiger Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether ($[\eta]$: 0,58, gemessen in Chloroform bei 30°C) (90 Teile) und Glycidylmethacrylat (10 Teile) wurden in einem Kolben vorgelegt, und hierzu wurde Toluol (170 Teile) gegeben, um die Mischung bei 80°C unter einem Stickstoff-Strom aufzulösen. Eine Lösung von Benzoylperoxid (1,5 Teile) in Toluol (30 Teile) wurde langsam aus einem Tropftrichter in den Kolben eingebracht. Nach der Zugabe ließ man die Mischung durch fünfständiges Erhitzen auf 80°C unter Rühren reagieren. Nach Beendigung der Reaktion ließ man die Mischung sich auf Raumtemperatur abkühlen und goß sie dann in Methanol, um das Produkt-Polymer auszufällen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und unter vermindertem Druck getrocknet, wodurch der eine Epoxy-Gruppe enthaltende Polyphenylenether erhalten wurde (96%). Die quantitative Analyse des Epoxy-Gehalts des Polymers nach der oben angegebenen Salzsäure-Dimethylformamid-Methode zeigte einen Umsetzungsgrad von 93%.

Beispiele 1 bis 8 und Bezugsbeispiele 1 bis 5

Jeweils gegebene Mengen Polyethylterephthalat ($[\eta]$: 0,63) oder Polybutylterephthalat ($[\eta]$: 1,2), pulverförmiger, eine Epoxy-Gruppe enthaltender Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether, der entsprechend den Angaben des vorstehenden Herstellungsverfahrens modifiziert worden war, pulverförmiger, unmodifizierter Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether und ein Styrol-Harz wurden mit Hilfe eines mechanischen Mixers vermischt, und die Mischung wurde mit Hilfe eines Doppelschneckenextruders (Durchmesser 30 mm; PCM-30, hergestellt von Ikegai Tekko Co.) bei einer Zylindertemperatur von 300°C geknetet und extrudiert, wodurch Pellets erhalten wurden. Die resultierenden Pellets wurden mit einem Vakuum-Trockner 5 h bei 120°C getrocknet und mit einer Spritzgußmaschine (Typ FS-75, hergestellt von Nissei Jushi Kogyo Co., Zylindertemperatur: 295°C; Formtemperatur: 70°C) geformt. Die Kennwerte der erhaltenen Formerzeugnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

In Tabelle 2 haben die Symbole für die Oberflächenkennzeichnung die nachstehenden Bedeutungen:

- + : ausgezeichneter Oberflächenglanz;
- o : guter Oberflächenglanz;
- x : rauhe Oberfläche.

Tabelle 2

Beispiel	Komponenten				Kennwerte der Formzerlegnisse			
	Polyester Polyphenylenether unmodifizierter mit Epoxy-Gruppe		Styrol-Harz Polyphenylenether		Oberflächenkenn-	Biegefestigkeit	Formbeständigkeit	
Nr.	Art	%	Art	%	Art	%	zeichn.	N/mm ² (kg/cm ²) °C
1	PET ¹⁾	50	hergest. wie 10 PPO ²⁾	40	-	-	o	74,5 (760) 123
			im Herstellungs-					
			verfahren					
2	"	50	"	25	"	-	o	75,2 (767) 122
3	"	45	"	10	"	35 HIPS ³⁾	o	72,6 (740) 120
4	"	45	"	20	"	28 SEBS ⁴⁾	o	72,4 (738) 122
5	"	65	"	10	"	15 HIPS	o	70,6 (720) 92
6	"	20	"	30	"	40 SEBS	o	81,4 (830) 153
7	PBT ⁵⁾	50	"	10	"	40 -	+	73,1 (745) 120
8	"	45	"	10	"	35 SEBS	+	70,6 (720) 115
Bezugs-								
beispiel								
1	PET	50	-	-	PPO	50	-	x 55,9 (570) 118
2	"	45	-	-	"	45 HIPS	10	x 53,9 (550) 116

Tabelle 2 - Fortsetzung

Beispiel	Komponenten				Kennwerte der Formerzeugnisse					
	Polyester Polyphenylenether unmodifizierter mit Epoxy-Gruppe		Polyphenylenether		Styrol-Harz		Oberflächenkennzeichnung			
Nr.	Art	%	Art	%	Art	%	zeichn.	N/mm ² (kg/cm ²)	°C	
Bezugsbeispiel										
3	PET	45	-	PRO	45	SEBS	10	x	48,1 (490)	115
4	"	65	-	"	25	"	10	x	59,8 (610)	90
5	PBT	50	-	"	50	-	-	x	49,0 (500)	99

Bezugs-
beispiel

Anmerkungen:

- 1) Polyethylenterephthalat;
- 2) Poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylenether;
- 3) Hochschlagfestes Polystyrol;
- 4) Hydriertes Styrol-Butadien-Block-Copolymer;
- 5) Polybutylenterephthalat.

Beispiele 9 bis 11 und Bezugsbeispiele 6 und 7

Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch mit der Abänderung, daß ein Nylon-Harz an Stelle des Polyesters eingesetzt und eine Zylindertemperatur von 270°C angewandt wurde. Die Kennwerte der erhaltenen Formerzeugnisse wurden gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

In Tabelle 3 haben die Symbole für die Oberflächenkennzeichnung die nachstehenden Bedeutungen:

○: guter Oberflächenglanz;

◆: etwas matter Oberflächenglanz.

Tabelle 3

K o m p o n e n t e n				Kennwerte der Formerzeugnisse			
Beispiel	Polyphenylenether mit Epoxy-Gruppe	unmodifizierter Polyphenylenether	Styrol-Harz	Ober- flächen- kenn- zeichnung	Biegefestig- keit	Formbe- ständigkeit i.d. Wärme	
Nr. Art	% Art	% Art	% Art	%	N/mm ² (kg/cm ²)	°C	
9 Nylon6 45	hergest. wie im Herstellungsver- fahren	10 PFO	35 HIPS	10 O	79,92 (815)	96	
10 " 25	" 20	" 48 SEBS	7	O	81,59 (832)	136	
11 Nylon66 45	" 20	" 25 SEBS	10 O	O	80,41 (820)	129	
Bezugs- beispiel							
6 Nylon6 45	-	-	45 HIPS	10 ♦	55,90 (570)	95	
7 " 25	-	-	65 SEBS	10 ♦	64,72 (660)	130	

Wie aus den vorstehenden Tabellen 2 und 3 hervorgeht, vermögen die thermoplastischen Harzmassen der vorliegenden Erfindung Formerzeugnisse zu liefern, die eine ausgezeichnete Oberflächenbeschaffenheit, eine hohe Biegefestigkeit und eine hohe Formbeständigkeit in der Wärme besitzen. Darüber hinaus ermöglicht die vorliegende Erfindung verschiedene Vorteile wie etwa eine ausgezeichnete chemische Beständigkeit.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Harz-Zusammensetzung, umfassend 5 bis 99,5 Gew.-% eines thermoplastischen Harzes (A) mit wenigstens einer der aus Carboxyl-, Hydroxy- und Amino-Gruppen ausgewählten polaren

Gruppen an seinem Ende und mit einem Schmelzpunkt von 150°C bis 300°C und 0,5 bis 95 Gew.-% eines eine Epoxy-Gruppe enthaltenden Polyphenylenether-Harzes (B), das durch Co- oder Pfropfpolymerisieren eines eine Epoxy-Gruppe enthaltenden, copolymerisierbaren ungesättigten Monomers und eines PPE-Harzes mit einer Menge des Monomeren von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Harzes (B), erhältlich ist.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß weiterhin ein keine Epoxy-Gruppe enthaltendes Polyphenylenether-Harz (C) und ein Styrol-Harz (D) eingearbeitet sind.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Harz (A) ein Polyester-Harz ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das thermoplastische Harz (A) ein Polyamid-Harz ist.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyester-Harz eine aus der aus Polyethylenterephthalat, Polypropylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polycyclohexandimethylenterephthalat, Polyethoxybenzoat und Polyethylennaphthalat bestehenden Gruppe ausgewählte Substanz ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyamid-Harz eine aus der aus Nylon 6, Nylon 6.6, Nylon 6.9, Nylon 6.10, Nylon 6.12, Nylon 6/6.6, Polyxylylenadipinsäureamid, Polyhexamethylenterephthalamid, Polyphenylenphthalamid, Polyxylylenadipinsäureamid/hexamethylenadipinsäureamid, Polyesteramid-Elastomeren, Polyetheramid-Elastomeren, Polyetheresteramid-Elastomeren und Dimer-Säure-copolymerisierten Polyamiden bestehenden Gruppe ausgewählte Substanz ist.

7. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das keine Epoxy-Gruppe enthaltende Polyphenylenether-Harz (C) in einer Menge von 0 bis 80 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, und das Styrol-Harz (D) in einer Menge von 0 bis 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, eingearbeitet sind.

Translation of DE 36 44 208

Description

The present invention relates to a novel thermoplastic resinous compound, in particular to a thermoplastic resin composition consisting of a thermoplastic resin having at its end at least one polar group selected from the group consisting of carboxyl, hydroxyl and amino groups, and a melting point of 150°C to 300°C (A), and an epoxy group containing polyphenylene ether resin (B) showing enhanced compatibility of the two resins without decreasing the inherent excellent properties of the two resins, having excellent mechanical properties, heat resistance, mouldability properties, impact strength and chemical resistance and the like, which is useful for the production of various molded articles (e.g. foils, fiber materials, tubular products, various containers etc.) coating agents, adhesives, sealing agents, modifying agents for other resins and the like.

So far, various methods for mixing various types of thermoplastic resins have been tested in order to solve the disadvantages of each of the different thermoplastic resins. In general various types of thermoplastic polymers show poor compatibility, and therefore may not be homogeneously mixed when mixed with each other and they build a so-called "sea-island"-structure (i.e. one of the resins is in a state of (discontinuous) portions like islands in a continuous phase of the other resin). A composition having such a "sea-island"-structure shows poor interactions at the domains, and therefore it is brittle and has poor mechanical strength and poor impact strength.

If, on the other hand, polymers having good compatibility are mixed with each other, an improvement of properties will not be expected, since the two polymers show similar properties.

- 2 -

Until now, efforts have been made to modify polymers, and therefore to continuously disperse various polymers having poor compatibility. For example, a mixture of an olefin gum and nylon having improved impact strength was proposed, obtained by finely dispersing a modified olefin gum in a nylon matrix (JP-OS 143061/1976). Nevertheless, the mixture is inferior in properties other than the impact strength.

Polyphenylene ether resins show well-balanced excellent properties like mechanical properties, electrical properties, heat resistance and dimensional stability, and for this reason they are used as construction materials for various purposes. However, due to their high melt viscosity they are hardly used for injection molding, and furthermore these resins show poor impact strength and poor chemical resistance.

On the other hand, thermoplastic polyester resins (i.e. polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate etc.) and polyamide type resins (e.g. Nylon 6, Nylon 66 etc.) are employed as engineering plastics having excellent chemical resistance. While the former thermoplastic resins show a high melting point and excellent mechanical strength they only show a very low deflection temperature, and for this reason they are generally used as a short glass fiber-reinforced material. However, if the short glass fiber-reinforced thermoplastic polyester resins are molded, the molded articles show a poor surface characteristic and other defects like a very high anisotropy of strength due to an orientation of short glass fibers during the molding operation and distortion due to concave, respectively convex deformation because of a high anisotropy of vibration.

One attempt to eliminate the above-mentioned problems of polyphenylene ether resins and the thermoplastic polyester resins was mixing both resins in the melt state (cf. Japanese patent application JP-21664/1976). The resulting composition shows, however, typical non-compatibility properties, since the properties (e.g. SP value) derived from their molecular

- 3 -

structures are different from each other. Hence, the mechanical properties are inferior to those expected from both resins and a molded article produced from the composition shows an appearance inferior to those products produced from each of these resins.

On the other hand, one attempt to improve melt flowability of polyphenylene ether resins was mixing them with a polyamide type resin (cf. the proposed publication of the Japanese patent JP-997/1970). However, the compatibility of said polyphenylene ether resins with polyamide type resins is very poor, and therefore mechanical properties of the resulting resins are greatly decreased and except melt flowability no other property will be improved.

The inventors of the present invention carried out intensive investigations in mixing various thermoplastic resins with different properties and poor compatibility in order to obtain a thermoplastic resinous compound which is improved over the inherent disadvantages of each of these resins without deterioration of the excellent properties of these resins. As a result it was found out that such a desired improvement could be achieved by mixing a resin having a specific polar group and a specific epoxy group containing polyethylene ether resin with each other.

An object of the present invention is to provide a novel thermoplastic resinous compound containing different types of resins, which with respect to the compatibility between these resins is improved and shows excellent properties like excellent mechanical properties, heat resistance, moldability, impact strength, chemical resistance etc. Another object of the present invention is to provide a thermoplastic resinous compound, wherein a specific thermoplastic resin having specific polar groups and a specific polyphenylether resin having high compatibility are mixed with each other without deterioration of the excellent properties of both resins. A

- 4 -

further object of the present invention is to provide a thermoplastic resinous compound suitable for the production of various molded articles, coating materials, adhesives, sealing agents, modifying agents for other resins and the like. These and other objects and advantages of the present invention will become clear to skilled persons by means of the following description.

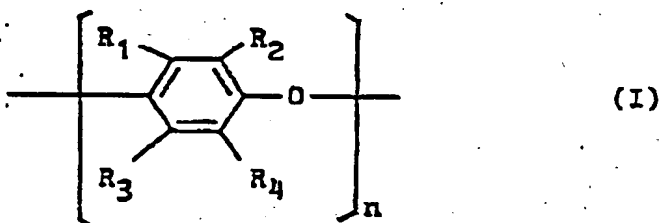
The present invention provides a thermoplastic resin composition consisting of 5 to 99.5 % by weight of a thermoplastic resin having at its end at least one polar group selected from the group consisting of carboxyl, hydroxyl and amino groups and a melting point of 150°C to 300°C (A) and 0.5 to 95 % by weight of an epoxy group containing polyphenylene ether resin (B).

The thermoplastic resin (A) for use in the present invention is a thermoplastic resin having at its end at least one polar group selected from the group consisting of carboxyl, hydroxyl and amino groups and a melting point of 150°C to 300°C, and includes for example polyester (e.g. polyethylene terephthalate, polypropylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polycyclohexane dimethylene terephthalate, polyethoxybenzoate, polyethylene naphthalate etc.), polyester copolymers consisting of said polyester components having other acid components (e.g. isophthalic acid, p-hydroxybenzoic acid, adipic acid, sebaic acid, glutaric acid, diphenylmethane dicarboxylic acid, dimeric acids etc.) and/or glycol components (e.g. hexamethylene glycol, diethylene glycol, neopentyl glycol, bisphenol A, alkyleneoxide adducts of neopentylglycols etc.), polyester-type aromatic polyester-polyether-block copolymers, aromatic polyester-polylactone-block copolymers, polyarylates and the like and polyamides (e.g. Nylon 6, Nylon 6.6, Nylon 6.9, Nylon 6.10, Nylon 6.12, Nylon 6/6.6, polyxylylen adipic acid amide, polyhexamethylene terephthalic amide, polyphenylene phthalic amide, polyxylylene adipinic amide/hexamethylene

- 5 -

adipinic acid amide, polyester amide elastomers, polyether amide elastomers, polyether ester amide elastomer, dimeric acids copolymerized polyamides etc.). These resins may be used alone or as a mixture of two or more of these resins or copolymers. Resins having a melting point of not less than 200°C (e.g. 200°C to 300°C) are especially preferred in view of an excellent heat resistance. In general, it is preferred that the above mentioned polyester resins show an intrinsic viscosity of not less than 0.4 and further preferred of not less than 0.5 (e.g. 0.5 to 5.0), measured in a solution consisting of phenol/tetrachloroethane (6/4, relative to the weight) at 30°C. Additionally it is preferred that the before mentioned polyamide resins show a relative viscosity of not less than 1.8, and further preferred of not less than 2.0 (e.g. 2.0 to 5.0), measured in 98% sulfuric acid according to the method defined in JIS K6810-1970.

The epoxy group containing polyphenylene ether resin (B) employed in the present invention is obtained by copolymerisation or graft polymerisation of an epoxy group containing copolymerizable unsaturated monomer and a polyphenylene ether resin having a repeating unit of the following formula (I)



wherein R_1 , R_2 , R_3 and R_4 are identical or different from each other and each represents a hydrogen atom, a halogen atom, a C_1 - C_{11} -hydrocarbon group (e.g. C_1 - C_5 -alkyl, C_2 - C_5 -alkenyl, phenyl, phenylalkyl having 1 to 5 carbon atoms within the alkyl unit etc.), a substituted hydrocarbon group (e.g. the same hydrocarbon groups as

- 6 -

mentioned above, substituted with a halogen, a C_1 - C_5 -alkyl group, a cyano group etc.), a cyano group, a C_1 - C_5 -alkoxy group, a phenoxy or nitro group, and n represents the polymerisation degree.

Suitable examples of R_1 , R_2 , R_3 and R_4 are a hydrogen atom, a chloro, bromo and iodo atom, methyl, ethyl, propyl, allyl, phenyl, benzyl, methylbenzyl, chloromethyl, bromomethyl, cyanoethyl, cyano, methoxy, ethoxy, phenoxy, nitro etc.

Examples of the polyphenylene ether resins include poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether, poly-2,6-diethyl-1,4-phenylene ether, poly-2,6-dipropyl-1,4-phenylene ether, poly-2,6-dimethoxy-1,4-phenylene ether, poly-2,6-dichloromethyl-1,4-phenylene ether, poly-2,6-dibromomethyl-1,4-phenylene ether, poly-2,6-diphenyl-1,4-phenylene ether, poly-2,6-ditolyl-1,4-phenylene ether, poly-2,6-dichloro-1,4-phenylene ether, poly-2,5-dimethyl-1,4-phenylene ether, poly-2,6-dibenzyl-1,4-phenylene ether etc.

Preferred polyphenylene ether resins are those of the aforementioned formula (I), wherein R_2 and R_4 are alkyl groups, especially C_1 - C_4 -alkyl groups, and preferably n is not less than 50 and usually 50 to 200.

Examples of the copolymerizable unsaturated epoxy group containing monomers include glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, vinylglycidyl ether, allylglycidyl ether, a glycidyl ether of a hydroxyalkyl(meth)acrylate, a glycidyl ether of a polyalkyleneglycol(meth)acrylate, glycidyl itaconate etc. The amount of the copolymerizable unsaturated monomer containing an epoxy group employed is 0.1 to 30 % by weight, preferably 0.5 to 20 % by weight, relative to the weight of resin (B).

The epoxy group containing polyphenylene ether resin (B) may be produced by means of various known methods, however, it is preferred to carry out the reaction in the presence of a radical former, in order to cause polymerization. The resin

- 7 -

may be produced, for example, according to the following method:

(1) A method comprising addition of a radical former and a copolymerizable unsaturated epoxy group containing monomer to a solution of a polyphenylene ether resin, and then stirring at a temperature of 40°C to 200°C over a time period of several ten minutes to several hours.

(2) A method comprising melting and mixing each of the above mentioned components in a system being essentially free of solvent at a temperature of 150°C to 350°C over a time period of 20 s to 30 min, preferably 40 s to 5 min.

The present thermoplastic resinous compound may further contain a polyphenylene ether resin being free of epoxy groups (C) and/or a styrene resin (D). The polyphenylene ether resin being free of epoxy groups (C) consists of repeating units of the above identified formula (I) and comprises the same resins as mentioned above. Examples of the styrene resins (D) include homopolymers like polystyrene, polychlorostyrene or poly- α -methylstyrene and thermoplastic polystyrene elastomers like a styrene butadiene copolymer, a styrene acrylonitrile acrylate copolymer, a polystyrene modified with a styrene butadiene gum, a polystyrene modified with a EPDM gum, a styrene acrylonitrile copolymer modified with an acrylic gum or a hydrogenated styrene butadiene block copolymer.

For the preparation of the present composition a catalyst is preferably used in order to accelerate the reaction between component (A) and an epoxy group containing component (B) or to improve the affinity of the resin (B) towards component (A) via ring opening of the epoxy groups. Although reaction between component (A) and the epoxy group containing component (B) takes place, even in the absence of

- 8 -

any catalysts, the reaction is remarkably accelerated as soon as a catalyst is employed. The catalysts include amine, phosphorous compounds and salts of monocarboxylic acids and dicarboxylic acids having 10 or more carbon atoms with metals of the groups IA or IIA of the periodic table. Trivalent phosphorous compounds like tributyl phosphine or triphenyl phosphine and stearic acid metal salts like calcium stearate or sodium stearate are especially preferred. These catalysts may be used alone or in combination of two or several thereof. The catalyst may be added at once or batchwise. The addition amount of the employed catalysts is not especially limited, however, the amount usually used is not more than 3 parts by weight, preferably 0.03 to 2 parts by weight, relative to 100 parts by weight of component (A).

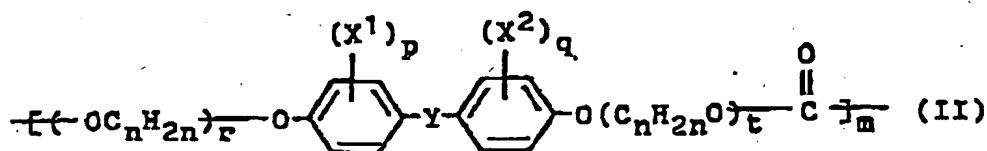
Although the mixing ratio of the above mentioned components (A), (B), (C) and (D) may vary depending on the desired properties and uses of the products, the costs and the like, the composition usually contains 5 to 99.5 % by weight, preferably 20 to 99 % by weight of component (A), 0.5 to 95 % by weight, preferably 1 to 80 % by weight of component (B), 0 to 90 % by weight, preferably 0 to 80 % by weight of component (C) and 0 to 90 % by weight, preferably 0 to 75 % by weight of component (D), relative to the total weight of the composition.

If component (A) is applied in an amount smaller than the above stated limit, the product shows inferior properties like poor chemical resistance.

If component (B) is applied in an amount smaller than the above stated limit, the compatibility of component (A) with component (C) and/or (D) decreases and the physical properties are inadvantageously deteriorated. Component(s) (C) and/or (D) are employed to avoid sinkholes and convex, respectively, concave deformations of the molded article due to vibrations and to further improve the surface characteristics of the molded articles.

- 9 -

Furthermore, to improve the flame retardancy of the present composition, aromatic polycarbonates of formula (II) and phosphorous compounds of formulae (III), (IV) and (V) may be added to the composition.



In formula (II) x^1 and x^2 each represent a bromo or chloro atom, p and q each is an integer of 1 to 4, n is an integer of 2 to 4, m is an integer of 2 to 50, r and t each is 0 or an integer of 1 to 20, however, simultaneously are not 0, and Y is a C_1 - C_5 -alkylene, a halogeno C_1 - C_5 -alkylene, a C_2 - C_5 -alkylidene, $-\text{O}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{S}-$, $-\text{SO}-$, $-\text{SO}_2-$ or a single bond (i.e. two benzene rings directly connected with each other).



In the formulae (III), (IV) and (V) R^1 , R^2 and R^3 are identical or different from each other and each represent a C_1 - C_{15} -alkyl, a halogeno C_1 - C_{15} -alkyl, an aryl (e.g. phenyl,

- 10 -

cresyl etc.), a halogenoaryl (e.g. chlorophenyl, bromophenyl, etc.) or an aralkyl (e.g. benzyl, phenethyl, etc.).

Compounds of formula (III) include trimethyl phosphate, triethylphosphate, triphenyl phosphate, tricresyl phosphate, cresyldiphenyl phosphate, diphenyloctyl phosphate, tributyl phosphate, tris(3-chloroethyl)phosphate, tris(dichloropropylphosphate), tris(2,3-dibromopropyl)phosphate, tris(bromochloropropyl)phosphate, tris(2-bromoethyl)phosphate, tri-octylphosphate, tributoxyethylphosphate and the like.

Compounds of formula (IV) include trimethyl phosphite, triethyl phosphite, tris(2-chloroethyl)phosphite, triphenylphosphite and the like.

Compounds of formula (V) include dimethylphenyl phosphonate, diethylphenylphosphonate, dibutylphenyl phosphonate, dimethylbenzyl phosphonate, diethylbenzyl phosphonate, bis(hydroxyethyl)benzyl phosphonate, bis(2-bromoethyl)-2-bromoethyl phosphonate and the like.

Compounds of the above formulae (III), (IV) and (V) may be used alone or in combination of one or two of such compounds.

Furthermore, as the flame retardants the present composition may contain bromo compounds like polydibromophenylene oxide, a bromated polystyrene, a bromated cross-linked polystyrene, decabromodiphenylether, bis(tribromophenyl)fumaric amide and bromated epoxy oligomer along with the aromatic polycarbonates and phosphorous compounds of formulae (II) to (V).

Depending on the use the present composition may further contain a nucleation agent for component (A) (e.g. talc, mica, titanitic oxide, carbon black, etc.) and/or crystallization accelerating agents for component (A) (in case e.g. component (A) is polyethylene terephthalate, such crystallization accelerating agent is a polyoxyalkylene compound, a polyol derivative, a higher fatty ester, a metal salt of a higher fatty acid, a polycarboxylic acid ester, a salt of a high molecular aliphatic polycarboxylic acid ester,

- 11 -

a polyol ester or the like, whereas the related substance each is compatible with polyethylene terephthalate). The nucleation agent is usually applied in an amount of not more than 50% by weight and the crystallization accelerating agent is usually applied in an amount of not more than 10 % by weight, relative to the total weight of the composition. Furthermore, the present composition may contain other conventional additives like stabilizers (e.g. antioxidants, UV absorbents or hydrolytic resistant controlling agents), plastizisers, lubricant, flame resistant auxiliary agents, antistatic agents, colorants, lubricants controlling agents (e.g. solid or liquid lubricants), polyfunctionalized cross-linking agents, impact modifier (e.g. a rubber-like material having an Tg value of not more than 0°C, preferably not over -20°C and especially preferable a reactive group containing rubber), other inorganic fillers, fiber reinforcing materials (e.g. short glass fibers, carbon fibers, graphite fiber, silicon carbide fibers, silicon nitride fibers, boron nitride fibers, potassium titanate whiskers, heat resistant organic fibers etc.) and conducting agents (e.g. metallic fibers, polyacetylene fibers, metallic powders, iron phosphonate, carbon black, conducting organic polymers etc.). If an inorganic filler and/or an inorganic fiber is used, a silane adhesive, a titane adhesive or a zirconium aluminum adhesive may be used together.

Furthermore, the present composition may also contain some other resins, as long as these do not deteriorate the desired effect of the present composition.

The method for producing the present composition is not especially limited, but comprises any usual methods. For example the composition may be produced by mechanically kneading the starting materials with an extruder, mixing rolls or a Banbury mixer. The composition may also be produced by employing a multi-step kneading method, i.e. by prior mixing components (A) and (B) and kneading the mixture with the other components.

- 12 -

The present composition may broadly be employed for the production of various moldings like molded articles, plain articles (e.g. films, plates, etc.), fibers, tubular products, containers and the like and also as adhesive, sealing agent, modifier for other resins and the like. The obtained films or fibers may be subjected to further operations of stretching or molding.

According to the present invention, component (A) is modified in the presence of component (B) and the compatibility of component (A) with component (C) and/or (D) will improve and accordingly a continuous mixture will be obtained capable of producing a molded article having excellent mechanical properties. The present composition may also be characterized in that they result in a molded article having excellent surface characteristics being free of sink holes and convex, respectively, concave deformings or the like, since vibration of component (A) will be decreased and that component (C) and/or component (D) has improved chemical resistance.

The present invention will hereinafter be described based on the examples, however, they should not be construed as being limited thereto. In the producing methods and the examples and comparative examples "parts", "parts by weight" mean "%", "% by weight", unless otherwise stated. The properties of the products of the producing methods and the examples and comparative examples are measured according to the following methods:

(i) Epoxy content of the products according to the production method - hydrochloric acid-dimethylformamide method:

A desired amount of a sample as indicated in table 1, which weight was exactly measured, was placed in a 200 ml-flask. Dimethylformamide (25 ml) was added thereto and the mixture was stirred at a temperature of not more than 40°C. Hydrochloric acid-dimethylformamide (25 ml) was added to the mixture at room temperature under stirring. Subsequently, the

- 13 -

reaction mixture was allowed to stand for 60 min at room temperature. After addition of some drops of bromophenol blue indicator to the mixture, the excessive amount of acid was titrated with 0.1 n NaOH-methanol-standard solution. Color change to green indicated the end point. This measurement and its blind reading was repeated twice.

Acidity or alkalinity of the sample was determined according to the following method: A sample was removed in a similar amount as for the above mentioned titration and dimethylformamide (25 ml) was added thereto being previously neutralized using bromophenyl blue as indicator. The solution was then titrated with 0.1 n NaOH-methanol-standard solution (in the case of acidity) or with 0.1 n HCl-methanol-standard solution (in case of alkalinity).

Acidity or alkalinity and the epoxy content of the specimen were calculated by means of the following equations:

$$C = \frac{Y \times Z \times 5.56}{W}$$

$$E = \frac{0.16 \times F \times (B - A)}{S} - C \times \frac{1.60}{56.1}$$

In the above equations,

C designates the acidity or alkalinity (designated by a positive integer in the case of acidity and a negative integer in case of alkalinity),

Y designates the amount (cm³) of the titration agent used in the test to acidity or alkalinity,

Z designates the titrimetric factor of the 0.1 n NaOH-methanol-standard solution of the test to acidity or alkalinity,

W designates the amount (g) of the sample used for the test to acidity or alkalinity,

- 14 -

E designates the epoxy content (% by weight),
F designates the titer coefficient (titrimetric factor)
of the 0.1 n NaOH-methanol-standard solution,
A designates the amount (cm³) of the titration agent
used with this test,
B designates the amount (cm³) of the titration agent
used in the blind reading test, and
S designates the amount (g) of the sample.

Table 1

epoxy content (%)	amount of sample (g)
0.5	approx. 3.2
1.0	approx. 1.6
2.0	approx. 0.8
5.0	approx. 0.32
10.0	approx. 0.16

(ii) deflection temperature:

was measured according to the method defined by ASTM D-648, i.e. by applying a flexural strength of 0.82 N/mm² (18.6 kg/cm²) to a specimen (126 mm in length, 12.6 mm width and 6.3 mm thickness), heating the specimen at a rate of 2°C/min and measuring the temperature at the time the deflection of the specimen reached 0.254 mm.

(iii) Flexural strength:

was measured according to ASTM D-790.

(iv) Surface characteristics:

were evaluated due to observation of sink holes, surface gloss, etc. of a molded article.

Process of production

Production of an epoxy group containing polyphenylene ether resin (B):

Powdery poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether ($[\eta]$: 0.58, measured in chloroform at 30°C) (90 parts) and glycidyl methacrylate (10 parts) were placed in a flask and toluene

- 15 -

(170 parts) was added thereto to solve the mixture at 80°C under a nitrogen atmosphere. A solution of benzoylperoxide (1.5 parts) in toluene (30 parts) was slowly added from a dropping funnel. After addition the mixture was allowed to react under heating and under stirring at 80°C for five hours. After completion of the reaction, the mixture was cooled to room temperature and then poured in methanol to precipitate the product polymer. The precipitate was removed by filtration and dried under reduced pressure, thereby obtaining an epoxy group containing polyphenylene ether (96%). Quantitative analysis of the epoxy content of the polymer according to the above stated hydrochloric acid-dimethylformamide-method gave a degree of conversion of 93%.

Examples 1 to 8 and comparative examples 1 to 5

Respective amounts of polyethylene terephthalate ($[\eta]$: 0.63) or polybutylene terephthalate ($[\eta]$: 1.2), powdery epoxy group containing poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether modified according to the before mentioned production process, powdery unmodified poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether and a styrene resin were mixed using a mechanical mixer and the mixture was kneaded and extruded using a twin-screw extruder (diameter 30 mm; PCM-30, produced by Ikegai Tekko Co.) at a cylinder temperature of 300°C, thereby obtaining pellets. The resulting pellets were dried in a vacuum dryer for 5 hours at 120°C and molded using an injection mold (type FS-75, produced by Nissei Jushi Kogyo Co., cylinder temperature: 295°C; molding temperature: 70°C). The characteristic values of the obtained molded articles are listed in table 2.

In table 2 the symbols used for surface characterization have the following meanings:

+: excellent surface gloss;
o: good surface gloss;
x: rough surface.

- 16 -

Table 2

Example	Components						characteristic values of the molded articles		
	polyester		epoxy group containing polyphenylene ether	unmodified polyphenylene ether	styrene resin		surface characteristics	flexural strength	deflection temperature
No.	Type	%	Type	% Type	% Type	%		N/mm ² (kg/cm ²)	°C
1	PET ¹⁾	50	produced according to the production process	10 PPO ²⁾	40 -	-	o	74.5 (760)	123
2	"	50	"	25 "	-	-	o	75.2 (767)	122
3	"	45	"	10 "	25 HIPS ³⁾	10	o	72.6 (740)	120
4	"	45	"	20 "	35 SEBS ⁴⁾	7	o	72.4 (738)	122
5	"	65	"	10 "	28 HIPS	10	o	70.6 (720)	92
6	PBT ⁵⁾	20	"	30 "	15 SEBS	10	o	81.4 (830)	153
7	"	50	"	10 "	40 -	-	+	73.1 (745)	120
8	"	45	"	10 "	40 SEBS	10	+	70.6 (720)	115
					35				
Comp. Example									
1	PET	50	-	- PPO	50 -	-	x	55.9 (570)	118
2	"	45	-	- "	45 10	10	x	53.9 (550)	116

Examples 9 to 11 and Comparative Examples 6 and 7

Example 1 was repeated except that a nylon resin was used instead of the polyester and a cylinder temperature of 270°C was employed. The characteristic values of the obtained molded articles were measured. The results are shown in table 3.

In table 3 the symbols used for surface characterization have the following meanings:

o: good surface gloss

♦: slightly opaque surface gloss

- 17 -

Table 2 - Cont.

Example	Components						characteristic values of the molded articles		
	polyester	epoxy group containing polyphenylene ether		unmodified polyphenylene ether		styrene resin	surface characteristics	flexural strength	deflection temperature
No.	Type	%	Type	%	Type	%		N/mm ² (kg/cm ²)	°C
Comp. Example									
3	PBT	45	-	-	PPO	45	SEBS	10	115
4	"	65	-	-	"	25	"	10	90
5	PBT	50	-	-	"	50	-	-	99

Notes:

- 1) Polyethylens terephthalate
- 2) poly-2,6-dimethyl-1,4-phenylene ether
- 3) high impact polystyrene
- 4) hydrated styrene-butadiene-block copolymer
- 5) polybutadiene terephthalate

Table 3

Example	Components						characteristic values of the molded articles		
	nylon	epoxy group containing polyphenylene ether		unmodified polyphenylene ether		styrene resin	surface characteristics	flexural strength	deflection temperature
No.	Type	%	Type	%	Type	%		N/mm ² (kg/cm ²)	°C
9	Nylon6	45	produced according to the production process	10	PPO	35	HIPS	10	96
10	"	25	"	20	"	48	SEBS	7	136
11	Nylon66	45	"	20	"	25	SEBS	10	129
Comp. Example									
6	Nylon6	45	-	-	"	45	HIPS	10	95
7	"	25	-	-	"	65	SEBS	10	130

As will become clear from the above tables 2 and 3 the thermoplastic resinous compounds according to the present invention provide molded articles having excellent surface finish, a high flexural strength and a high deflection temperature. Furthermore, the present invention allows various advantages like an excellent chemical resistance.

- 18 -

Claims

1. A thermoplastic resin composition, comprising 5 to 99.5 % by weight of a thermoplastic resin (A) having at its end at least one polar group selected from the group consisting of carboxyl, hydroxyl and amino groups and having a melting point of 150°C to 300°C, and 0.5 to 95% by weight of an epoxy group containing polyphenylene ether resin (B), obtainable by co- or graft polymerisation of an epoxy group containing copolymerizable unsaturated monomer and a PPE resin having monomers in an amount of 0.1 to 30 % by weight, based on the weight of resin (B).
2. The composition according to claim 1, characterized in that a polyphenylene ether resin being free of epoxy groups (C) and a styrene resin (D) are additionally incorporated.
3. The composition according to claim 1, characterized in that the thermoplastic resin (A) is a polyester resin.
4. The composition according to claim 1, characterized in that the thermoplastic resin (A) is a polyamide resin.
5. The composition according to claim 3, characterized in that the polyester resin is a compound selected from the group consisting of polyethylene terephthalate, polypropylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polycyclohexanedi-methylene terephthalate, polyethoxybenzoate and polyethylene naphthalate.
6. The composition according to claim 4, characterized in that the polyamide resin is a compound selected from the group consisting of Nylon 6, Nylon 6.6, Nylon 6.9, Nylon 6.10, Nylon 6.12, Nylon 6/6.6, polyxylylene adipic acid amide, polyhexamethylene terephthalamide, polyphenylene-phthalamide, polyxylylene adipic acid amide/hexamethylene

- 19 -

adipic acid amide, polyesteramide elastomer, polyetheramide elastomer, polyetheresteramide elastomer and dimeric acid copolymerized polyamides.

7. The composition according to claim 2, characterized in that the polyphenylene ether resin being free of epoxy groups (C) is incorporated in an amount of 0 to 80 % by weight, based on the total weight of the composition, and the styrene resin (D) is incorporated in an amount of 0 to 75 % by weight, based on the total weight of the composition.